

**Morfologi dan Sifat Magnet Filem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   
( $0 \leq x \leq 0.25$ ) di Atas Substrat Kuarza**  
(Morphology and Magnetic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) Films on Quartz Substrates)

Z. ZALITA, H. ABDULLAH\*, M.S. ZULFAKAR & S. SHAARI

ABSTRAK

*Sampel larutan kompleks  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) dengan  $0 \leq x \leq 0.25$  telah disediakan menggunakan kaedah Pechini. Larutan LSMO seterusnya dimendapkan ke atas substrat kuarza menggunakan kaedah salutan berputar dan seterusnya disepuh lindap pada suhu  $750^\circ\text{C}$  selama satu jam. Corak pembelauan sinar-X bagi filem yang mengandungi Sr bersesuaian dengan LSMO berstruktur rombohedral  $R\bar{3}c$ . Morfologi permukaan filem menunjukkan struktur yang berlainan bagi nilai  $x$  yang berlainan dengan lebih banyak pembentukan rekahan permukaan filem dengan peningkatan Sr. Sifat magnet pada suhu bilik menunjukkan kewujudan lengkungan histeresis untuk kesemua sampel. Sampel filem nipis  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dengan  $x = 0.00, 0.05$  dan  $0.10$  menunjukkan sifat feromagnet yang lemah manakala filem dengan  $x = 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  adalah bersifat paramagnet. Sampel dengan  $x = 0.10$  mempunyai nilai pemagnetan yang paling tinggi pada medan  $12 \text{ kOe}$  iaitu  $0.48 \text{ emu/g}$ .*

**Kata kunci:** Kaedah Pechini; manganit; rombohedral

ABSTRACT

*Samples of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) complex solution with  $0 \leq x \leq 0.25$  were prepared using the Pechini method. The LSMO solution was then deposited on a quartz substrate using the spin coating technique and annealed at  $750^\circ\text{C}$  for an hour. The X-ray diffraction pattern for films with Sr matches with the  $R\bar{3}c$  rhombohedral structure. The surface morphology of the film shows a different structure for a different  $x$  with more surface crack formation with Sr increment. The magnetic properties at room temperature showed hysteresis curves for all samples.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin film samples with  $x = 0.00, 0.05$  and  $0.10$  showed weak ferromagnetic properties while films with  $x = 0.15, 0.20$  and  $0.25$  are paramagnetic. The sample with  $x = 0.10$  has the highest magnetization value at  $12 \text{ kOe}$ , which is  $0.48 \text{ emu/g}$ .*

**Keywords:** Manganite; Pechini method; rhombohedral

PENGENALAN

Kesan magnetorintangan berlaku apabila rintangan elektrik bahan berubah secara mendadak apabila diletakkan dalam medan magnet. Bahan berasaskan mangan  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}$  = nadir bumi;  $\text{B}$  = logam alkali dwivalensi seperti  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) menunjukkan perubahan rintangan yang jauh lebih besar iaitu sifat magnetorintangan kolosal (CMR), berbanding dengan sifat magnetorintangan gergasi (GMR) yang berlaku dalam bahan magnet logam multilapisan (Abdullah 2009). Bahan ini juga menunjukkan struktur, sifat magnet serta sifat angkutan yang menarik (Fontcuberta et al. 1996). Fenomena magnetorintangan kolosal dalam bahan ini berlaku di sekitar suhu Curie,  $T_c$  dan ia boleh berubah daripada keadaan feromagnet kepada paramagnet. Sifat feromagnet wujud dalam bahan apabila sebahagian ion  $\text{A}^{3+}$  digantikan dengan ion-ion dwivalensi,  $\text{B}^{2+}$  dalam struktur perovskit oksida. Penggantian ini menyebabkan satu daripada elektron aras  $d$  bagi  $\text{Mn}^{3+}$  dipindahkan kepada oksigen dan terhasilnya campuran valensi  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (Muller et al. 2000). Sifat mengkonduksi bagi bahan ini dikaitkan dengan loncatan elektron pembawa daripada

$\text{Mn}^{4+}$  kepada  $\text{Mn}^{3+}$  dan sebaliknya (penukargantian ganda dua).

Sifat-sifat bahan manganit dipengaruhi oleh 3 faktor, iaitu kepekatan cas pembawa, purata jejari tapak-A,  $\langle r_a \rangle$  dan saiz kation tapak-A yang tidak sepadan (Xiang et al. 2009). Bahan  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  pukal mempunyai nilai  $T_c$  yang paling tinggi pada suhu bilik  $\sim 270 \text{ K}$  (Zi et al. 2009) berbanding bahan CMR lain dan menyebabkan ia dikaji secara meluas untuk penggunaan dalam penghasilan pelbagai peranti elektronik (Shinde et al. 2011). Kaedah penyediaan sampel turut memberi kesan kepada sifat bahan yang dihasilkan. Dalam kajian ini bahan  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dengan kepekatan  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  telah disediakan dengan kaedah Pechini. Morfologi dan sifat magnet bagi filem nipis bahan yang dihasilkan di atas substrat kuarza telah dikaji.

BAHAN DAN KAEDAH

Larutan  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) dengan  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  telah disintesis menggunakan kaedah Pechini (Yang et al. 2005). Bahan-bahan pemula yang

digunakan ialah  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Bahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  yang diperlukan telah dikira mengikut stoikiometri serta dilarutkan ke dalam air teriyahion untuk mendapatkan suatu larutan jernih dengan kemolaran ion logam ( $\text{La}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$ ) sebanyak 0.04 M. Larutan ini seterusnya diletakkan dalam enam bikar berasingan yang berisi padu 50 mL setiap satu. Sementara itu  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  dilarutkan ke dalam asid sitrik untuk proses pengkelatan ion-ion logam dan seterusnya ditambah ke dalam larutan yang telah disediakan mengikut isi padu yang tertentu. Sebanyak 10 mL etilena glikol seterusnya ditambahkan ke dalam setiap bikar sebagai pelarut untuk proses pemolimeran antara asid sitrik dan etilena glikol. Setelah kesemua larutan larut, larutan yang terhasil dipanaskan pada suhu  $90^\circ\text{C}$  selama 3 jam sambil dikacau. Sementara itu substrat kuarza dengan dimensi  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  dibersihkan dengan menggunakan aseton dan metanol serta dibilas dengan air teriyahion dan dikeringkan.

Kesemua larutan LSMO yang terhasil seterusnya dimendapkan sebanyak 5 lapisan di atas substrat kuarza dengan menggunakan kaedah salutan berputar dengan kadar 900 r.p.m selama 20 s untuk setiap lapisan. Beberapa lapisan filem dimendapkan untuk meningkatkan ketebalan saduran dan mengurangkan sebarang liang yang mungkin terbentuk (Zhu et al. 2007). Semua sampel ini dikeringkan pada suhu  $80^\circ\text{C}$  dan seterusnya disepuh lindap menggunakan relau (Carbolite, CTF 12/75/700) pada suhu  $750^\circ\text{C}$  selama 1 jam dengan kadar pemanasan  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  dan kadar penyejukan  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  bagi mengelakkan rekahan pada filem.

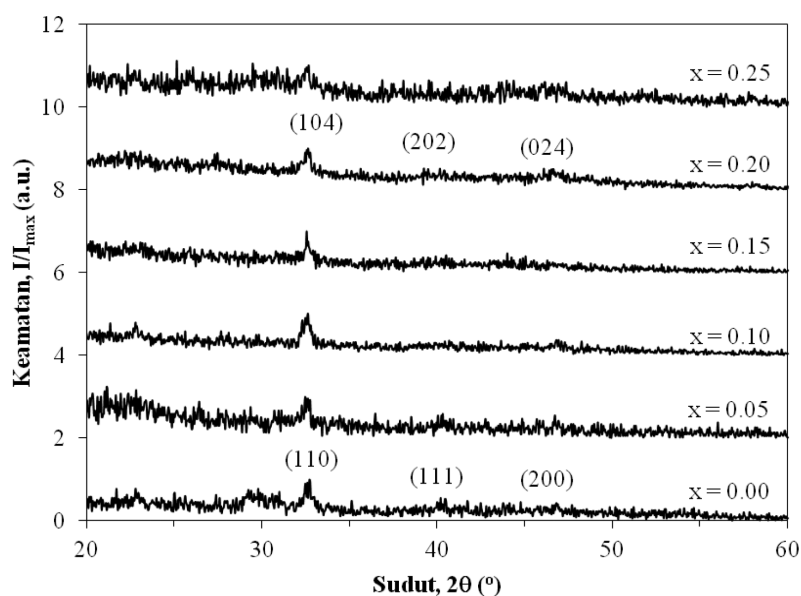
Alat meterpembelau sinar-X (XRD) (Bruker D8 Advance) digunakan untuk mengkaji fasa hablur filem yang terbentuk di atas substrat. Morfologi filem nipis LSMO ini dikaji dengan menggunakan mikroskop elektron imbasan (SEM) (Zeiss, Supra 55VP). Sifat magnet dikaji

menggunakan magnetometer sampel bergetar (VSM) (Lakeshore, 7404).

#### KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Corak pembelauan sinar-X pada suhu bilik untuk filem nipis LSMO dengan komposisi Sr yang berbeza iaitu  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  ditunjukkan dalam Rajah 1. Puncak yang paling jelas dapat dilihat di sekitar sudut  $\sim 32.4\text{--}32.8^\circ$ . Perbandingan dengan nilai piawai daripada JCPDS 01-075-0440 didapati bahawa filem  $\text{LaMnO}_3$  ( $x = 0.00$ ) mempunyai struktur kubus Pm-3m dengan puncak maksimum yang mewakili indeks Miller (110). Kesemua filem yang mengandungi Sr mempunyai struktur hablur rhombohedral R3c dengan indeks Miller seperti yang ditunjukkan dalam rajah. Pengiraan jarak satah,  $d$  menunjukkan terdapatnya peningkatan  $d$  bagi filem yang mengandungi Sr berbanding dengan filem  $\text{LaMnO}_3$  kerana berlakunya pengherotan kekisi disebabkan oleh penggantian ion  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.26\text{ \AA}$ ) yang lebih besar di tempat ion  $\text{La}^{3+}$  ( $1.16\text{ \AA}$ ).

Rajah 2(a) hingga 2(f) menunjukkan gambar permukaan bagi setiap sampel dengan  $x$  yang berbeza. Mikrograf SEM ini menunjukkan bahawa kesemua sampel mempunyai struktur permukaan yang berbeza-beza. Tanpa penambahan Sr didapati permukaan filem tidak menunjukkan sebarang bentuk butiran yang jelas dan liang turut kelihatan. Bagi filem dengan  $x = 0.05$ , butiran berbentuk bulat serta berbentuk rod boleh dilihat. Apabila  $x$  ditingkatkan didapati butiran berbentuk rod semakin bertambah tetapi saiznya menjadi semakin kecil dan kelihatan berselirat. Struktur permukaan pada sampel  $x = 0.00$  dan  $0.05$  kelihatan padat, manakala struktur permukaan pada sampel yang seterusnya kelihatan semakin longgar apabila kepekatan  $x$  meningkat. Kesemua mikrograf filem

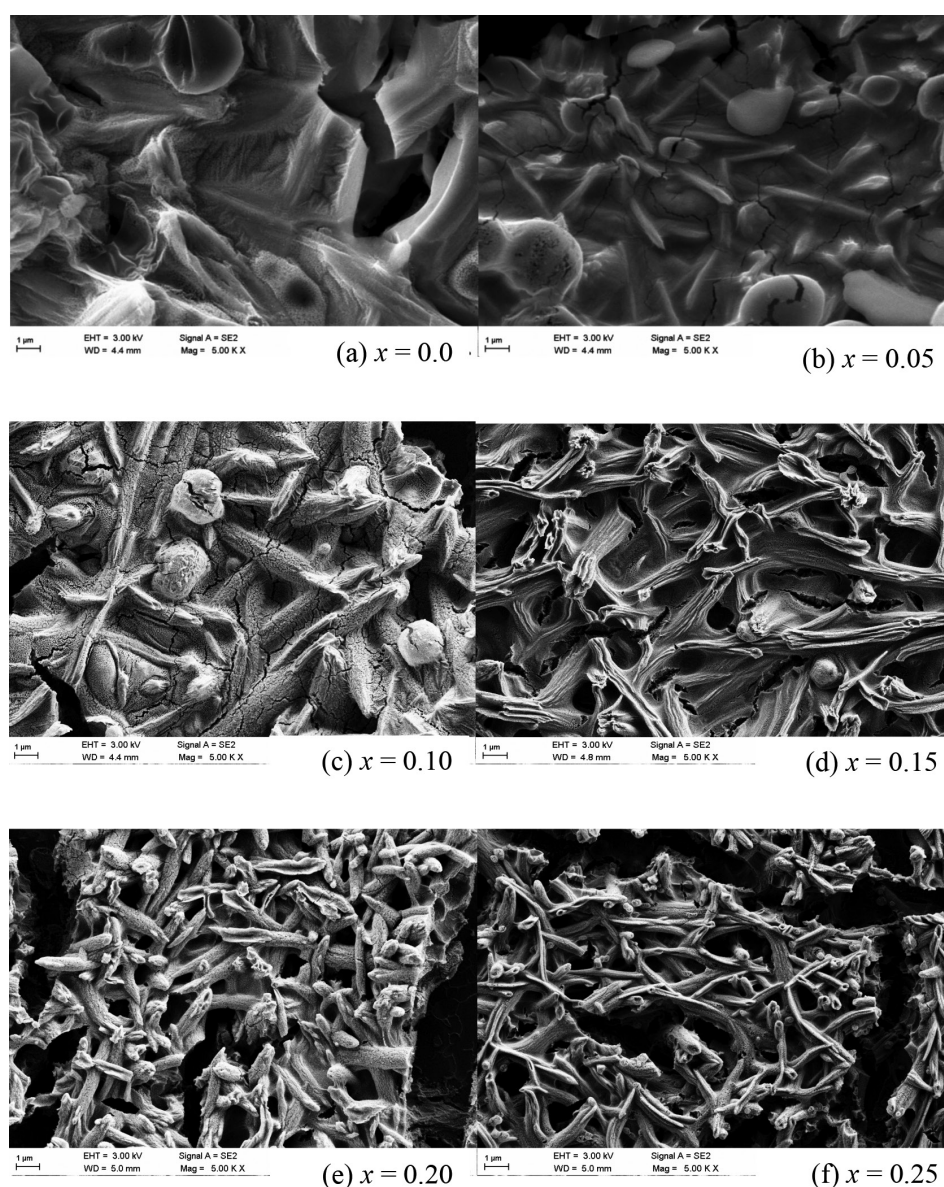


RAJAH 1. Spektrum pembelauan sinar-X pada suhu bilik untuk filem nipis  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dengan  $0 \leq x \leq 0.25$

yang mengandungi Sr menunjukkan berlakunya rekahan pada permukaan filem yang terhasil disebabkan oleh pengecutan yang berlaku semasa proses penghabluran filem amorfus. Ini adalah kerana penyingkiran bahan organik berlaku semasa proses sepuh lindap pada suhu 750°C. Didapati juga rekahan filem semakin bertambah dengan peningkatan amoun Sr. Kajian oleh Zhu et al. (2007) terhadap filem nipis LSMO yang dihasilkan melalui proses salutan celupan sol gel di atas substrat alumina juga menghasilkan filem yang merekah tanpa struktur butiran yang kelihatan dengan jelas kecuali bagi sampel dengan peratus berat 66% dan dicelup 5 kali yang menunjukkan butiran berbentuk sfera. Perbezaan bentuk partikel ini mungkin akibat daripada proses pengecutan semasa penghabluran filem amorfus di atas substrat. Ini disebabkan oleh penyingkiran bahan organik secara mengejut ketika sampel dipanaskan dalam kevakuman pada suhu 750°C.

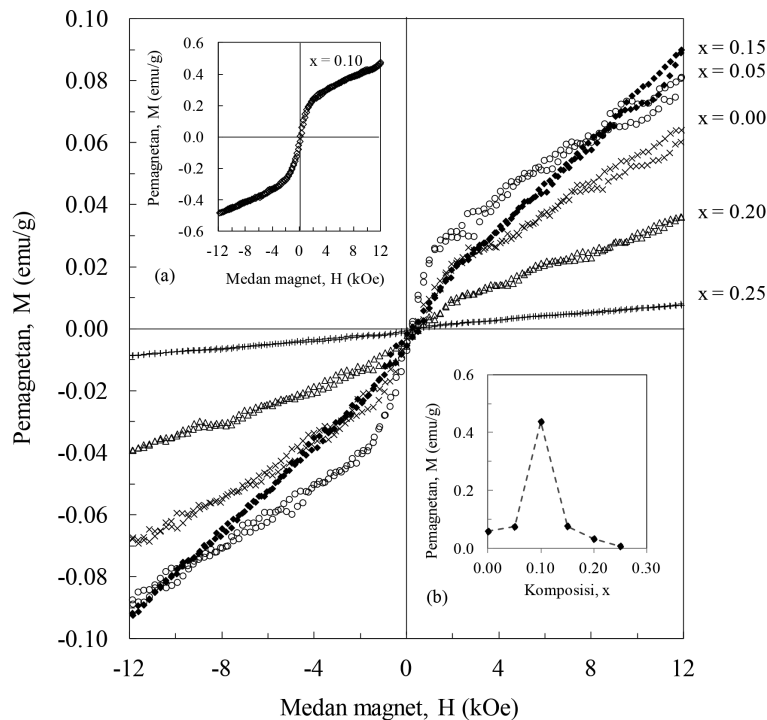
Keadaan ini juga telah diperhatikan oleh Johnson et al. (2004) apabila sampel  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  dipanaskan pada suhu 600°C.

Lengkung histeresis pemagnetan,  $M$  melawan medan magnet,  $H$  pada suhu bilik (Rajah 3) untuk LSMO dengan  $x = 0.00, 0.05, 0.10$  dan  $0.15$  menunjukkan sifat bahan feromagnet yang lemah dan juga merupakan bahan magnet lembut yang mempunyai gelung histeresis pemagnetan yang sangat sempit disebabkan oleh kehadiran sedikit domain magnet yang tak berbalik. Pemagnetan didapati meningkat dengan lebih cepat sehingga medan  $\sim 2.0$  kOe disebabkan oleh putaran domain magnet pada medan rendah (Hwang et al. 1996). Apabila medan ditingkatkan didapati pemagnetan meningkat dengan kadar yang lebih rendah dan penepuan masih tidak berlaku sehingga medan 12 kOe disebabkan terdapatnya kombinasi feromagnet serta antiferomagnet



RAJAH 2. Mikrograf SEM untuk permukaan filem nipis  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dengan  $0 \leq x \leq 0.25$





RAJAH 3. Graf pemagnetan melawan medan bagi filem nipis  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dengan  $x = 0.0, 0.05, 0.15, 0.20$  dan  $0.25$ . Gambar kecil (a)  $x = 0.10$  dan (b) graf pemagnetan melawan komposisi,  $x$

bagi keadaan spin yang miring (Ahn et al. 1996). Apabila komposisi Sr ditingkatkan lagi kepada  $x = 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  didapati gelung histeresis menunjukkan sifat paramagnet iaitu peningkatan pemagnetan adalah hampir berkadar terus dengan medan magnet yang dikenakan ke atas filem. Walaupun peningkatan Sr akan meningkatkan interaksi penukargantian ganda dua antara pasangan  $\text{Mn}^{3+}$  dengan  $\text{Mn}^{4+}$  yang menyumbang kepada sifat feromagnet bagi bahan, saiz serta susunan butiran bagi sampel yang dihasilkan akan turut memberi kesan kepada sifat ini. Pembentukan butiran yang lebih besar serta teragih secara seragam akan dapat meningkatkan sifat feromagnet bahan. Butiran yang lebih besar menyebabkan pembentukan domain magnet yang lebih banyak serta menghasilkan pemagnetan yang lebih tinggi apabila dikenakan medan luar (Shinde et al. 2011). Mikrograf yang diperolehi bagi sampel dengan  $x = 0.15, 0.20$  dan  $0.25$ , seperti dalam Rajah 2, menunjukkan apabila  $x$  meningkat, butiran berbentuk rod yang berselirat dengan saiz yang semakin mengecil terbentuk dan lebih lohong akibat rekahan terhasil. Sampel dengan saiz butiran lebih kecil serta mengandungi lebih lohong ini menunjukkan sifat paramagnet apabila medan magnet luar dikenakan serta nilai pemagnetan juga adalah lebih kecil. Menurut Li (1986) pemagnetan berlaku disebabkan oleh pergerakan dinding domain yang berbalik dan tidak berbalik serta putaran domain. Antara kesemua sampel didapati filem dengan  $x = 0.10$  mempunyai nilai pemagnetan yang paling tinggi pada medan magnet 12 kOe iaitu 0.48 emu/g (Rajah

3(b)). Peningkatan nilai pemagnetan juga menunjukkan pengurangan ketidaktertiban magnet dan gandingan antiferomagnet.

#### KESIMPULAN

Sampel  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) dengan komposisi  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  telah diperolehi dengan menggunakan kaedah Pechini. Sampel filem nipis dihasilkan di atas substrat kuarza melalui teknik salutan putaran. Bagi mendapatkan filem nipis yang lebih baik serta keamatan puncak-puncak XRD bagi filem yang lebih jelas, bilangan lapisan filem serta suhu sepuh lindap perlu ditingkatkan. Hasil daripada kajian mendapati bahawa kesemua filem yang mengandungi Sr mempunyai struktur rhombohedral, manakala  $\text{LaMnO}_3$  ( $x = 0.00$ ) berstruktur kubus. Mikrograf SEM menunjukkan bahawa permukaan filem terdiri daripada aglomerat yang pada awalnya mengandungi partikel berbentuk bulat secara beransur-ansur diganti dengan butiran berbentuk rod dan seterusnya menjadi seperti ranting apabila komposisi  $x$  meningkat. Rekahan pada permukaan filem perlu diminimumkan untuk menghasilkan sampel filem nipis yang lebih baik. Merujuk kepada corak histeresis pada graf, filem  $x = 0.00, 0.05$  dan  $0.10$  menunjukkan sifat feromagnet yang lemah dan filem dengan  $x = 0.15, 0.20$  dan  $0.25$  menunjukkan sifat paramagnet. Nilai pemagnetan paling maksimum diperolehi bagi sampel  $x = 0.10$  pada 12 kOe iaitu 0.48 emu/g.

## PENGHARGAAN

Penulis mengucapkan terima kasih kepada geran Universiti Penyelidikan UKM-OUP-FST-2012, Makmal Teknologi Fotonik, Institut Kejuruteraan Mikro dan Nanoelektronik (IMEN) dan Pusat Pengajian Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia kerana menyediakan kemudahan untuk penyelidikan.

## RUJUKAN

- Abdullah, H. & Halim, S.A. 2009. Electrical and Microstructural Studies in  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$  Compounds. *Sains Malaysiana* 38(2): 209-213.
- Ahn, K.H., Wu, X.W., Liu, K. & Chien, C.L. 1996. Magnetic properties and colossal magnetoresistance of  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  materials doped with Fe. *Physical Review B* 54: 15299-15302.
- Fontcuberta, J., Martinez, B., Seffar, A., Pinol, S., Garcia-Munoz, J.L. & Obradors, X. 1996. Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural tuning and mechanisms. *Physical Review Letters* 76: 1122-1125.
- Hwang, H.Y., Cheong, S.W., Ong, N.P. & Batlogg, B. 1996. Spin polarized intergrain tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . *Physical Review Letters* 77: 2041-2044.
- Johnson, C., Gemmen, R. & Orlovskaya, N. 2004. Nanostructured self-assembled  $\text{LaCrO}_3$  thin film deposited by RF-magnetron sputtering on a stainless steel interconnect material *Composites: Part B* 35: 167-172.
- Li, S.X. 1986. Grain size effects on magnetic properties and core process of recording head ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics* 22: 14-18.
- Muller, R., Schuppel, W., Eick, T., Steinmetz, H. & Steinbeiß, E. 2000. LaSr-manganate powders by crystallization of a borate glass. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 217: 155-158.
- Shinde, K.P., Pawar, S.S. & Pawar S.H. 2011. Influence of annealing temperature on morphological and magnetic properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . *Applied Surface Science* 257: 9996-9999.
- Xiang, Y., Liu, Z., Zhou, B., Chen, C., Wang, X., Huang, X., Sui, Y., Lu, Z. & Su, W. 2009. Effects of nonstoichiometry on the properties of electron-doped manganite  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321: 1189-1191.
- Yang, W.D., Chang, Y.H. & Huang, S.H. 2005. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  materials via polymerizable complex process. *Journal of the European Ceramic Society* 25: 3611-3618.
- Zhu, X., Li, S., Yang, X. & Qiu, J. 2007. Microstructures and electrical properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  films synthesized by sol-gel method. *Applied Surface Science* 254: 532-537.
- Zi, Z.F., Sun, Y.P., Zhu, X.B., Hao, C.Y., Luo, X., Yang, Z.R., Dai, J.M. & Song, W.H. 2009. Electrical transport and magnetic properties in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  composite system. *Journal of Alloys and Compounds* 477: 414-419.

Zalita Zainuddin

Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia

Huda Abdullah\* & Mohd Syafiq Zulfakar  
Jabatan Kejuruteraan Elektrik, Elektronik dan Sistem  
Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia

Sahbudin Shaari  
Institut Kejuruteraan Mikro dan Nanoelektronik (IMEN)  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: huda@eng.ukm.my

Diserahkan: 13 Jun 2012  
Diterima: 16 Disember 2012